

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application: 2003年 5月19日

出 願 番 号

Application Number: 特願2003-140924

[ST.10/C]:

[JP2003-140924]

出 願 人

Applicant(s): 関西ペイント株式会社

2003年 7月 4日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎

出証番号 出証特2003-3053170

【書類名】 特許願

【整理番号】 1502003JP

【提出日】 平成15年 5月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B05D 1/36

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

 【氏名】 小野山 裕之

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

 【氏名】 片岡 泰之

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

 【氏名】 中原 周一

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

 【氏名】 松野 吉純

【特許出願人】

 【識別番号】 000001409

 【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100065215

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 三枝 英二

 【電話番号】 06-6203-0941

【選任した代理人】

【識別番号】 100076510

【弁理士】

【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

【識別番号】 100086427

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 館 泰光

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-321390

【出願日】 平成14年11月 5日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9705780

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラスチック被塗物の塗膜形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) プラスチック被塗物に、J I S Z 8 7 2 9 に規定される $L^*a^*b^*$ 表色系に基づく明度 (L^* 値) として 8 0 以上の塗膜が得られる、水分含有量 1 5 ~ 4 8 重量% の水性白色プライマー塗料 (A) を塗装する工程、

(2) 該プライマー塗料 (A) の上記塗装塗膜を、予備加熱して、塗膜中の水分含有量を 1 ~ 1 0 重量% の範囲内に、且つ、塗膜の表面電気抵抗値を $1 0^9 \Omega / \text{cm}^2$ 未満に調整する工程、

(3) 該プライマー塗料 (A) の上記調整塗膜上に、熱硬化性透明着色塗料 (B) を静電塗装する工程、

(4) 該着色塗料 (B) の未硬化塗膜上に、熱硬化性クリヤ塗料 (C) を静電塗装する工程、次いで

(5) 上記の塗料 (A) 、 (B) 及び (C) からなる三層塗膜を同時に焼き付けて、J I S Z 8 7 2 1 に規定されるマンセル表色系に基づく明度 (N 値) が 8 . 5 以上を有する複層塗膜を得る工程、を含むことを特徴とするプラスチック被塗物の塗膜形成方法。

【請求項 2】 工程 (3) における熱硬化性透明着色塗料 (B) 塗装後の水性白色プライマー塗料 (A) の塗膜の表面電気抵抗値が、 $1 0^9 \Omega / \text{cm}^2$ 未満である請求項 1 に記載の塗膜形成方法。

【請求項 3】 工程 (1) において、プラスチック被塗物をあらかじめ 3 5 ~ 6 0 °C に加熱しておくこと請求項 1 に記載の塗膜形成方法。

【請求項 4】 水性白色プライマー塗料 (A) が、塩素化ポリオレフィンを含む樹脂成分、白色顔料及び水を必須成分とする塗料である請求項 1 に記載の塗膜形成方法。

【請求項 5】 請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の塗膜形成方法によって得られた塗装プラスチック物品。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラスチック被塗物の塗膜形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、プラスチック被塗物の塗装は、エアースプレー、エアレススプレーなどの吹き付け塗装によって行われていたが、省エネルギーや有害物の環境への排出を少なくするため、塗着効率の優れた静電塗装が多く採用されるようになってきた。

【0003】

プラスチック被塗物は一般に電気抵抗値が高いため（通常 $10^{12} \sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度）、静電塗装によってプラスチック表面に塗料を直接塗装することは極めて困難である。そのため、通常は、プラスチック被塗物自体又はその表面に導電性を付与した後、静電塗装が行われている。

【0004】

例えば、プラスチック被塗物に塗料を静電塗装するにあたり、該被塗物に導電性を付与するべく、事前に導電性プライマー塗料が塗装される。この導電性プライマー塗料としては、通常、樹脂成分と導電性フィラーを含有する塗料が使用されている。

【0005】

従来、上記導電性フィラーとしては、導電カーボン、金属、導電性金属酸化物などの粒子が利用されている。また、導電性フィラーの粒子形状としては、通常、粉末状、針状、繊維状又は球状のものが使用されている。

【0006】

上記導電性フィラーとして、カーボン粉末又はカーボン繊維を使用する場合については、比重が低いため比較的少量で導電効果が得られる点は望ましいが、塗膜の白色度即ち明度が低下するためその上層塗膜の色調に影響を及ぼすこと、多量に添加すると塗料の粘度が上がり安定性を損なうことなどの問題がある。

【0007】

また、金属粉末や金属繊維は導電性は高いものの、塗膜中で粒子同士が導電経

路を形成するためには粒子同士が近接する必要があるため、充填量が大きなものとなり、白色度や塗料の安定性を損なったりする。

【0008】

また、導電性付与の為には、針状又は繊維状の導電性フィラーが有利であるが、塗料作成時やプラスチック被塗物のリサイクルを図った時に空気中に飛散し、環境や人体に与える影響が大きい。また、球状の導電性フィラーを用いる場合には、やはり使用量が多くなり、塗料の安定性が低下したり、コストが高くなるという問題があった。

【0009】

一方、従来、プラスチック被塗物表面に、揮発性導電性物質を含む下塗塗料を塗装し、該揮発性導電性物質が残存している未乾燥状態の下塗塗膜に、上塗塗料を静電塗装したのち、両塗膜を加熱乾燥する塗装方法により、塗装工程の短縮とコスト低下を実現することが可能となった（特許文献1参照）。しかしながら、揮発性導電性物質を含む下塗塗料は、近年の低VOC化の進展の観点から、問題をかかえていた。

【0010】

また、プラスチック部材に静電塗装適性を付与することができ、多層塗膜を形成する際に上層の色相への影響がない特定のスルホニウム塩化合物を含有する導電性塗料組成物が提案されているが（特許文献2参照）、スルホニウム塩化合物が塗膜の焼付け時やプラスチック製品のリサイクル時に環境へ悪影響を与えたり、塗膜の白色度が必ずしも十分とは言えなかった。

【0011】

また、プラスチック面に、チタン白顔料及び金属酸化物で被覆された微小鱗片状雲母を含有する着色塗料、パール調塗料及びクリヤ塗料を塗装後、これらの三層塗膜を同時に焼き付ける塗膜形成方法で、薄膜での白色度や、下地隠蔽性が得られる方法が挙げられるが（特許文献3参照）、静電塗装が可能な表面電気抵抗値 $10^9 \Omega / \text{cm}^2$ 未満の着色塗膜は得られなかった。また、得られる複層塗膜の明度が必ずしも十分とは言えなかった。

【0012】

更に、プラスチック素材表面に、水性プライマー塗料を塗って塗膜を形成し、このプライマー塗膜上に着色塗料を塗り重ねて着色塗膜を形成し、この着色塗膜上にクリヤ塗料を塗り重ねてクリヤ塗膜を形成する塗膜形成工程と、前記プライマー塗膜、着色塗膜およびクリヤ塗膜を同時に焼き付けてなるプラスチック素材の塗装方法が公知である（特許文献4参照）。しかし、この方法では、プライマー塗料の水分含有量が通常50重量%以上と多いために塗膜中に水分が残留して耐水性が低下する場合があります、又得られる複層塗膜の明度も必ずしも高くなかった。

【0013】

【特許文献1】

特開昭58-64164号公報

【0014】

【特許文献2】

特開2001-311047号公報

【0015】

【特許文献3】

特開2001-29873号公報

【0016】

【特許文献4】

特開平10-296171号公報

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、プラスチック被塗物に、水性白色プライマー塗料を塗装後、透明着色塗料及びクリヤ塗料を静電塗装によって好適に塗装でき、しかも明度が高く明るい色調の複層塗膜が得られる、プラスチック被塗物の塗膜形成方法を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、前記従来技術の現状に鑑み、実質的に静電塗装により塗装するこ

とができ、しかも明度が高く明るい色調の複層塗膜を形成できる、プラスチック被塗物の塗膜形成方法を開発すべく鋭意研究した。

【 0 0 1 9 】

その結果、塗膜の明度 (L^* 値) で 8 0 以上という高い白色度の塗膜を形成できる、特定範囲の水分含有量の水性白色プライマー塗料を塗装後、予備加熱して、該プライマー塗料塗膜の水分含有量及び表面電気抵抗値を特定範囲内に調整することにより、透明着色塗料及びクリヤ塗料を静電塗装によって塗装できること、これにより得られる複層塗膜がマンセル表色系に基づく明度 (N 値) で 8 . 5 以上という明るい色調となること、該複層塗膜は付着性、耐水性等の塗膜性能に優れること等を見出した。本発明者は、かかる新規な知見に基づいて更に種々検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【 0 0 2 0 】

即ち、本発明は、以下のプラスチック被塗物の塗膜形成方法に係るものである。

【 0 0 2 1 】

1. (1) プラスチック被塗物に、J I S Z 8 7 2 9 に規定される $L^* a^* b^*$ 表色系に基づく明度 (L^* 値) として 8 0 以上の塗膜が得られる、水分含有量 1 5 ~ 4 8 重量%の水性白色プライマー塗料 (A) を塗装する工程、
- (2) 該プライマー塗料 (A) の上記塗装塗膜を、予備加熱して、塗膜中の水分含有量を 1 ~ 1 0 重量%の範囲内に、且つ、塗膜の表面電気抵抗値を $1 0^9 \Omega / \text{cm}^2$ 未満に調整する工程、
- (3) 該プライマー塗料 (A) の上記調整塗膜上に、熱硬化性透明着色塗料 (B) を静電塗装する工程、
- (4) 該着色塗料 (B) の未硬化塗膜上に、熱硬化性クリヤ塗料 (C) を静電塗装する工程、次いで
- (5) 上記の塗料 (A) 、 (B) 及び (C) からなる三層塗膜を同時に焼き付けて、J I S Z 8 7 2 1 に規定されるマンセル表色系に基づく明度 (N 値) が 8 . 5 以上を有する複層塗膜を得る工程、を含むことを特徴とするプラスチック被塗物の塗膜形成方法。

【 0 0 2 2 】

2. 工程 (3) における熱硬化性透明着色塗料 (B) 塗装後の水性白色プライマー塗料 (A) の塗膜の表面電気抵抗値が、 $10^9 \Omega / \text{cm}^2$ 未満である上記項 1 に記載の塗膜形成方法。

【 0 0 2 3 】

3. 工程 (1) において、プラスチック被塗物をあらかじめ $35 \sim 60^\circ\text{C}$ に加熱しておくこと上記項 1 に記載の塗膜形成方法。

【 0 0 2 4 】

4. 水性プライマー白色塗料 (A) が、塩素化ポリオレフィンを含む樹脂成分、白色顔料及び水を必須成分とする塗料である上記項 1 に記載の塗膜形成方法。

【 0 0 2 5 】

5. 上記項 1 ～ 4 のいずれかに記載の塗膜形成方法によって得られた塗装プラスチック物品。

【 0 0 2 6 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の塗膜形成方法について詳細に説明する。

【 0 0 2 7 】

プラスチック被塗物

本発明方法におけるプラスチック被塗物としては、特に限定されないが、例えば、バンパー、スポイラー、グリル、フェンダーなどの自動車外板部や、家庭電化製品の外板部などに使用される各種プラスチック部材などが挙げられる。

【 0 0 2 8 】

プラスチック被塗物の材質としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキセンなどの炭素数 $2 \sim 10$ のオレフィンの少なくとも 1 種を重合せしめてなるポリオレフィンが特に好適であるが、これらに限られるものではなく、ポリカーボネート、ABS 樹脂、ウレタン樹脂、ナイロンなどの材質であってもよい。また、これらのプラスチック被塗物は、予め、それ自体既知の方法で、脱脂処理、水洗処理などを適宜行っておくことができる。

【 0 0 2 9 】

水性白色プライマー塗料 (A)

水性白色プライマー塗料 (A) は、プラスチック被塗物に、直接塗装される塗料であり、J I S Z 8 7 2 9 に規定される $L^*a^*b^*$ 表色系に基づく明度 (L^* 値) として 8 0 以上という白色度が高い塗膜を形成できる塗料である。

【 0 0 3 0 】

また、該塗料 (A) は、水分含有量が 1 5 ～ 4 8 重量% の範囲内にあることが必要である。水分含有量がこの範囲内であることにより、予備加熱により、その塗膜中の水分含有量を 1 ～ 1 0 重量% の範囲に容易に調整することができ、この予備加熱後の水分含有量等に基づいて、塗膜の表面電気抵抗値を $10^9 \Omega / \text{cm}^2$ 未満に調整することができるので、その塗膜上に熱硬化性透明着色塗料 (B) 及び熱硬化性クリヤ塗料 (C) を静電塗装によって好適に塗装できる。該塗料 (A) は、水分含有量が 2 5 ～ 4 5 重量% の範囲内にあることが好ましい。

【 0 0 3 1 】

但し、該塗料 (A) 中の水分含有量が 1 5 ～ 4 8 重量% の範囲内にある限りにおいて、適宜有機溶剤を併用することができる。従って、該塗料 (A) においては、媒体として、水又は水と有機溶剤を使用して、塗料固形分が、通常、1 0 ～ 8 0 重量% 程度の範囲で使用することができる。

【 0 0 3 2 】

水性白色プライマー塗料 (A) としては、塩素化ポリオレフィンを含む樹脂成分、白色顔料及び水を必須成分とする塗料を、好適に使用することができる。

【 0 0 3 3 】

塩素化ポリオレフィンは、ポリオレフィンの塩素化物であって、基体となるポリオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、メチルブテン、イソブレン等から選ばれる少なくとも 1 種のオレフィン類のラジカル単独重合体又は共重合体、及び該オレフィン類と酢酸ビニル、ブタジエン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどとのラジカル共重合体が挙げられる。塩素化ポリオレフィンは、一般に、3 0, 0 0 0 ～ 2 0 0, 0 0 0、特に 5 0, 0 0 0 ～ 1 5 0, 0 0 0 の範囲内の重量平均分子量を有することができ、また、塩素化率は 5 0 重量% 以下、好ましくは 1 0 ～ 4 5 重量%、より好ましくは 1 0 ～ 3 5

重量%の範囲内である。

【0034】

塩素化ポリオレフィンとしては、特に、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩素化エチレン-プロピレン共重合体、塩素化エチレン-酢酸ビニル共重合体などが好適である。また、塩素化ポリオレフィンに重合性モノマーをグラフト重合させたものも使用することができる。

【0035】

上記グラフト重合させる重合性モノマーとして、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートとモノカルボン酸との付加物、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。

【0036】

また、塩素化ポリオレフィンに水分散性を付与するために、塩素化ポリオレフィンに、重合性不飽和ジカルボン酸又はその無水物のような親水性モノマーの少なくとも1種を既知の方法によりグラフト重合させることもできる。重合性不飽和ジカルボン酸又はその無水物は、1分子中に1個の重合性不飽和結合と2個以上のカルボキシル基、又はその無水基を有する化合物であり、例えば、マレイン酸及びその無水物、イタコン酸及びその無水物、シトラコン酸及びその無水物などが挙げられる。これらの親水性モノマーの使用量は、塩素化ポリオレフィンとの合計量に基づいて90～10重量%、特に80～30重量%の範囲内が好適である。

【0037】

塩素化ポリオレフィンへの上記モノマーのグラフト重合は、それ自体既知の方法により行うことができる。重合性不飽和ジカルボン酸又はその無水物の使用量は、得られる変性された塩素化ポリオレフィンのケン化価が10～60 mg KOH/g、特に20～50 mg KOH/gの範囲内となるような量が好ましい。

【0038】

上記の如くして重合性不飽和ジカルボン酸又はその無水物がグラフト重合され

た塩素化ポリオレフィン、水溶化又は水分散化のために、その分子中に含まれるカルボキシル基の一部又は全部をアミン化合物で中和することが好ましい。

【 0 0 3 9 】

アミン化合物としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの3級アミン；ジメチルアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミンなどの1級アミンなどが挙げられる。水溶化又は水分散化のために、これらのアミン化合物と共に界面活性剤を併用することも可能である。

【 0 0 4 0 】

水性白色プライマー塗料（A）の樹脂成分としては、塗膜の付着性の向上の観点から、塩素化ポリオレフィンを用いることが必要であるが、塩素化ポリオレフィンに、塗膜の柔軟性や剛直性を調整したり、造膜性を改良したりするための改質樹脂を併用することもできる。かかる改質樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等を使用することができる。改質樹脂を併用する場合の使用割合は、通常、塩素化ポリオレフィン100重量部に対して、10～50重量部程度とするのが適当である。

【 0 0 4 1 】

上記改質樹脂であるアクリル樹脂としては、水酸基含有アクリル樹脂を好適に使用することができる。また、水への溶解性乃至分散性、架橋性等のために、カルボキシル基を有することが好ましい。

【 0 0 4 2 】

水酸基含有アクリル樹脂は、水酸基含有単量体、（メタ）アクリル酸アルキルエステル系単量体及び必要に応じてその他の単量体を、既知の重合方法、例えば溶液重合法等により、重合することにより得ることができる。

【 0 0 4 3 】

水酸基含有単量体は、水酸基及び重合性不飽和基を有する化合物であり、例えば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸と炭素数2～10のアルキレングリコールとのモノエステル化物等を挙げることがで

きる。(メタ)アクリル酸アルキルエステル系単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メチ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メチ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等の(メタ)アクリル酸と炭素数1~20のモノアルコールとのモノエステル化物等を挙げることができる。その他の単量体としては、水酸基含有単量体及び(メタ)アクリル酸アルキルエステル系単量体以外の、重合性不飽和結合を有する化合物であり、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸等のカルボキシル基含有単量体；(メタ)アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有単量体；(メタ)アクリルアミド、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル等を挙げることができる。

【0044】

水酸基含有アクリル樹脂は、通常、水酸基価が10~100mg KOH/g程度、好ましくは50~90mg KOH/g程度であり、酸価が10~100mg KOH/g程度、好ましくは30~60mg KOH/g程度であり、又数平均分子量が2,000~100,000程度、好ましくは3,000~50,000程度であるのが適当である。

【0045】

改質樹脂であるポリエステル樹脂は、通常、多塩基酸と多価アルコールとのエステル化反応によって得ることができる。多塩基酸は1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物(無水物を含む)であり、また、多価アルコールは1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物であって、それぞれ通常のものであることができる。さらに、一塩基酸、高級脂肪酸、油成分などで変性することもできる。

【0046】

ポリエステル樹脂は水酸基を有することができ、その導入は、2価アルコールと共に3価以上のアルコールを併用することによって行うことができる。また、ポリエステル樹脂には、水酸基と共にカルボキシル基を併有していてもよく、一般に、1,000~100,000、好ましくは1,500~70,000の範

圈内の重量平均分子量を有していることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

改質樹脂であるポリウレタン樹脂としては、特に、水に溶解又は分散しうる親水性ポリウレタン樹脂を好適に使用することができる。かかる親水性のポリウレタン樹脂は、例えば、脂肪族及び／又は脂環式ジイソシアネート、数平均分子量が 5 0 0 ～ 5 , 0 0 0 のジオール、低分子量ポリヒドロキシル化合物及びジメチロールアルカン酸をワンショット又は多段法により反応させて得られるウレタンプレポリマーを中和後又は中和しながら伸長、乳化することにより得ることができ、特に、製造工程で使用される有機溶剤の一部又は全部を留去してなる平均粒子径が 0 . 0 0 1 ～ 1 μ m 程度の自己乳化型ポリウレタン樹脂の水分散体が好ましい。

【 0 0 4 8 】

ポリウレタン樹脂の市販品として、例えば、「タケラック W 6 1 0」（武田薬品工業（株）製、商品名）、「ネオレッツ R 9 6 0」（ゼネカレジン（株）製、商品名）、「サンプレン U X - 5 1 0 0 A」（三洋化成工業（株）製、商品名）などを使用することもできる。

【 0 0 4 9 】

高い白色度を呈するために添加する白色顔料としては、例えば、酸化チタン（ルチル型酸化チタン、アナターゼ型酸化チタンなど）、鉛白、亜鉛華、硫化亜鉛、リトポンなどを挙げることができるが、耐薬品性、高白色度を得やすい点から酸化チタンが好ましい。該白色顔料としては、平均粒子径が、約 0 . 0 5 ～ 2 . 0 μ m、特に 0 . 1 ～ 1 . 0 μ m 程度であるルチル型の酸化チタンが最も好適である。

【 0 0 5 0 】

白色顔料の配合量としては、塩素化ポリオレフィン及びその他の樹脂からなる樹脂成分の固形分 1 0 0 重量部に対して、5 0 ～ 2 0 0 重量部程度、好ましくは 7 0 ～ 1 8 0 重量部程度の割合で使用する事が好ましい。

【 0 0 5 1 】

水性白色プライマー塗料は、耐水性などの塗膜性能を向上させるために、架橋

剤を配合して、熱硬化性塗料として使用することが好ましい。かかる架橋剤としては、未反応のイソシアネート基を有する親水性のポリイソシアネート化合物、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をブロック剤でブロックしたブロック化ポリイソシアネート化合物、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、カルボジイミド樹脂、オキサゾリン化合物等を挙げることができる。

【 0 0 5 2 】

未反応のイソシアネート基を有する親水性のポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート（TDI）、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、メタキシリレンジイソシアネート（MXDI）などの芳香族ジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）などの脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート（IPDI）、水添MDIなどの脂環式ジイソシアネート；これらのジイソシアネート化合物を不揮発性化し、毒性を低くした形態の化合物；これらのジイソシアネート化合物のビュレット体、ウレトジオン体、イソシアヌレート体又はアダクト体；比較的低分子のウレタンプレポリマー；などのポリイソシアネート化合物を、親水性化したものを挙げることができる。

【 0 0 5 3 】

ポリイソシアネート化合物の親水性化は、例えば、当該化合物にカルボキシル基、スルホン酸基、第三級アミノ基などの親水性基を導入し、中和剤、例えば、ジメチロールプロピオン酸等のヒドロキシカルボン酸、アンモニア、第三アミンなどで中和することによって、行うことができる。また、例えば、ポリイソシアネート化合物に、界面活性剤を混合乳化させて、いわゆる自己乳化型のポリイソシアネート化合物として使用することもできる。

【 0 0 5 4 】

親水性のポリイソシアネート化合物の市販品として、例えば、「バイヒジュール 3 1 0 0」（商品名、住化バイエルウレタン（株）製、親水性ヘキサメチレンジイソシアヌレート）などが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

ブロック化ポリイソシアネート化合物は、上記ポリイソシアネート化合物のイ

ソシアネート基にブロック剤を付加してブロック化して得られるものである。

【 0 0 5 6 】

このようなブロック剤としては、例えば、 ϵ -カプロラクタム、 γ -ブチロラクタムなどのラクタム系化合物；メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム系化合物；フェノール、パラ-*t*-ブチルフェノール、クレゾールなどのフェノール系化合物；*n*-ブタノール、2-エチルヘキサノールなどの脂肪族アルコール類；フェニルカルビノール、メチルフェニルカルビノールなどの芳香族アルキルアルコール類；エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエーテルアルコール系化合物等を挙げることができる。

【 0 0 5 7 】

ポリイソシアネート化合物のブロック化は、該化合物をブロック剤でブロックした後、一般に疎水性であることから、例えば、適当な乳化剤及び／または保護コロイド化剤を用いて水分散することにより行うことができる。

【 0 0 5 8 】

メラミン樹脂としては、具体的には、メラミンにホルムアルデヒドを反応してなるメチロール化メラミン樹脂；メチロール化メラミン樹脂に炭素数1～10のモノアルコールを反応させて得られる部分又はフルエーテル化メラミン樹脂などが使用できる。これらのメラミン樹脂はイミノ基が併存しているものも使用できる。これらは疎水性及び親水性のいずれでも差し支えないが、特に、メタノールでエーテル化した縮合度の小さい、数平均分子量3,000以下、特に100～1,500の親水性メラミン樹脂が適している。かかる親水性メラミン樹脂の市販品として、「サイメル303」及び「サイメル325」（いずれも、サイテック（株）製、商品名）などがあげられる。

【 0 0 5 9 】

エポキシ樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂であり、カルボキシル基を有する、塩素化ポリオレフィン、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等を架橋硬化させるのに有効である。

【 0 0 6 0 】

エポキシ樹脂としては、具体的には、エポキシ基含有重合性単量体とビニル重

合性単量体との共重合体があげられる。エポキシ基含有重合性単量体としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルアクリレート、メチルグリシジルメタクリレートなどがあげられる。ビニル系重合性単量体としては、エポキシ基含有重合性単量体以外であって、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニルなどがあげられる。これらの単量体による共重合反応は既知の方法で行なうことができ、得られる重合体のエポキシ当量は20～2,800、特に300～700、数平均分子量は3,000～100,000、特に4,000～50,000の範囲内が好ましい。

【0061】

さらに、ビスフェノールのグリシジルエーテル化エポキシ樹脂、その水素添加物、脂肪族多価アルコールのグリシジルエーテル化エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂なども架橋剤として使用できる。これらのエポキシ樹脂の分子量は250～20,000、特に300～5,000の範囲内が好ましい。

【0062】

カルボジイミド樹脂としては、例えば、市販品として、「カルボジライトE-01」、「カルボジライトE-02」（いずれも、日清紡（株）製、商品名）などを用いることができる。

【0063】

オキサゾリン化合物は、カルボキシル基を有する、塩素化ポリオレフィン、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等を架橋硬化させるのに有効な親水性化合物である。かかる親水性のオキサゾリン化合物としては、市販品の「エピクロスWS-500」（商品名、日本触媒（株）製）等を用いることができる。

【0064】

これらの架橋剤の配合量は、通常、塩素化ポリオレフィンとその他の樹脂からなる樹脂成分の合計固形分100重量部あたり、0～50重量部、特に5～40重量部の範囲内が好適である。

【 0 0 6 5 】

水性白色プライマー塗料（A）は、塗装塗膜の水分含有量を、特定範囲内に調整することにより、その上に塗装する塗料の静電塗装に必要な導電性を確保するものである。通常、塗膜の白色度を低下させる導電性フィラーを配合する必要はないが、必要に応じて、補助的に少量の導電性フィラーを添加してもよい。かかる導電性フィラーとしては、例えば、酸化錫、アンチモンドープ酸化錫（ATO）、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、フッ素ドープ酸化錫（FTO）、リンドープ酸化錫、アンチモン酸亜鉛、インジウムドープ酸化亜鉛、酸化ルテニウム、酸化レニウム、酸化銀、酸化ニッケル、酸化銅などの導電性金属酸化物粒子等を挙げることができる。

【 0 0 6 6 】

水性白色プライマー塗料（A）は、以上に述べた各成分を、それ自体既知の方法で、水又は水と有機溶剤の混合物である水性媒体中に、溶解又は分散させることにより調製することができる。該白色プライマー塗料は、水性タイプであるので、低VOCなどの観点から好適である。

【 0 0 6 7 】

水性白色プライマー塗料（A）は、J I S Z 8 7 2 9に規定される $L^*a^*b^*$ 表色系に基づく明度（ L^* 値）として80以上という白色度が高い塗膜を形成できる塗料であるが、この明度は次のようにして測定した値である。即ち、該塗料（A）を、プラスチック被塗物に、乾燥膜厚が30～40 μ mとなるようにスプレー塗装し、次いで80～120℃の温度で20～40分間加熱乾燥して得られた塗膜の明度（ L^* 値）を、色彩計、例えばスガ試験機社製「カラーコンピュータSM-7」を用いて測定した値である。

【 0 0 6 8 】

水性白色プライマー塗料（A）の塗膜の明度（ L^* 値）は、好ましくは85以上である。

【 0 0 6 9 】

熱硬化性透明着色塗料（B）

熱硬化性透明着色塗料（B）としては、上塗りベースコート用の着色塗料とし

てそれ自体公知の塗料をいずれも使用でき、例えば、カルボキシル基、水酸基などの架橋性官能基を有する、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂などの基体樹脂；ポリイソシアネート化合物、ブロック化ポリイソシアネート化合物、メラミン樹脂、尿素樹脂などの架橋剤；及び着色顔料を、水又は有機溶剤に溶解ないし分散させて塗料化したものを、好適に使用できる。

【 0 0 7 0 】

該透明着色塗料（B）は、その塗膜を通じて下層の水性白色プライマー塗料（A）の塗膜を観察できることが特徴で、着色顔料以外の顔料成分、染料等の添加剤を配合できる。

【 0 0 7 1 】

着色顔料以外の顔料成分としては、メタリック顔料、マイカ顔料、体質顔料などが使用可能である。顔料成分の少なくとも一部としてメタリック顔料を用いれば、緻密感を有するメタリック調の透明感のある塗膜を形成でき、又マイカ顔料を用いれば、シルキーなパール調の透明感のある塗膜を形成することができる。

【 0 0 7 2 】

熱硬化性クリヤ塗料（C）

熱硬化性クリヤ塗料（C）としては、上塗りクリヤコート用の塗料としてそれ自体公知の塗料をいずれも使用でき、例えば、カルボキシル基、水酸基などの架橋性官能基を有する、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂などの基体樹脂と、ポリイソシアネート化合物、ブロック化ポリイソシアネート化合物、メラミン樹脂、尿素樹脂などの架橋剤とを、水又は有機溶剤に溶解ないし分散させて塗料化したものを、好適に使用できる。

【 0 0 7 3 】

該クリヤ塗料（C）は、その塗膜を通じて下層の透明着色塗料（B）の塗膜、更には水性白色プライマー塗料（A）の塗膜を観察できることが特徴であり、必要に応じて、透明性を阻害しない程度に着色顔料、メタリック顔料、体質顔料、染料、紫外線吸収剤などを適宜含有することができる。

【 0 0 7 4 】

塗膜形成方法における各工程

本発明の塗膜形成方法は、下記工程（１）～（５）を含んでいる。

【 0 0 7 5 】

（１）プラスチック被塗物に、J I S Z 8 7 2 9 に規定される $L^*a^*b^*$ 表色系に基づく明度（ L^* 値）として 8 0 以上の塗膜が得られる、水分含有量 1 5 ～ 4 8 重量％の水性白色プライマー塗料（Ａ）を塗装する工程、

（２）該プライマー塗料（Ａ）の上記塗装塗膜を、予備加熱して、塗膜中の水分含有量を 1 ～ 1 0 重量％の範囲内に、且つ、塗膜の表面電気抵抗値を $10^9 \Omega / \text{cm}^2$ 未満に調整する工程、

（３）該プライマー塗料（Ａ）の上記調整塗膜上に、熱硬化性透明着色塗料（Ｂ）を静電塗装する工程、

（４）該着色塗料（Ｂ）の未硬化塗膜上に、熱硬化性クリヤ塗料（Ｃ）を静電塗装する工程、次いで

（５）上記の塗料（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）からなる三層塗膜を同時に焼き付けて、J I S Z 8 7 2 1 に規定されるマンセル表色系に基づく明度（ N 値）が 8 . 5 以上を有する複層塗膜を得る工程。

【 0 0 7 6 】

工程（１）は、プラスチック被塗物に、上記特定の水性白色プライマー塗料（Ａ）を、公知の塗装方法により、塗装することにより、行うことができる。塗装方法としては、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等を挙げることができる。塗装膜厚は、通常、乾燥膜厚として、5 ～ 4 5 μm 程度、好ましくは 2 0 ～ 4 0 μm 程度の範囲である。

【 0 0 7 7 】

工程（２）は、工程（１）で得られた該プライマー塗料（Ａ）の上記塗装塗膜を、予備加熱して、塗膜中の水分含有量を 1 ～ 1 0 重量％の範囲内に、且つ、塗膜の表面電気抵抗値を $10^9 \Omega / \text{cm}^2$ 未満に調整する工程である。また、予備加熱をする前に、適宜、セッティングを施しても良い。

【 0 0 7 8 】

例えば、室温でセッティングを 1 0 秒間～ 1 2 0 分間程度施した後、4 0 ～ 1

0 0℃程度の予備加熱を1分間～120分間程度施すことにより、塗膜の総重量に対し塗膜中の水分含有量を1～10重量%程度、好ましくは1～8重量%程度、より好ましくは3～5重量%程度の範囲とする。このことによって塗膜の表面電気抵抗値を $10^9 \Omega / \text{cm}^2$ 未満程度、好ましくは $10^7 \sim 10^8 \Omega / \text{cm}^2$ 程度の範囲として塗膜に導電性を付与し、該塗膜上に塗料（B）及び（C）を静電塗装することを可能とする。このときの塗膜中の水分含有量は、カールフィッシャー法（J I S K 0 0 6 8）により、水の量の測定を行ったものである。

【 0 0 7 9 】

水性白色プライマー塗料（A）の塗装後の塗膜の水分量を調整する予備加熱の手段としては、従来から既知の乾燥手段を用いることができ、例えば、エアブロー、（遠）赤外線加熱、誘導加熱、誘電加熱等を使用することができる。また、工程（1）において、あらかじめ被塗物を35～60℃程度に加熱しておくことにより、水分の蒸発を早める等の手段を併用することができる。

【 0 0 8 0 】

ここで、予備加熱後の塗膜中の水分含有量が1重量%未満であると、表面電気抵抗値を $10^9 \Omega / \text{cm}^2$ 未満とすることができず、該塗膜上に静電塗装を施すことが困難になる。また、水分含有量が10重量%を越えると、被塗物の垂直部位に塗装した場合にワキ、タレなどの仕上がり性低下や耐水性などの塗膜性能の低下が生じる。

【 0 0 8 1 】

工程（3）は、該プライマー塗料（A）の上記調整塗膜上に、熱硬化性透明着色塗料（B）を静電塗装する工程である。塗装膜厚は、通常、硬化膜厚として、5～30 μm 程度、好ましくは10～20 μm 程度の範囲内とすることができる。塗装後、適宜、セッティングを施しても良い。該着色塗料（B）塗装後の水性白色プライマー塗料（A）の塗膜の表面電気抵抗値も、 $10^9 \Omega / \text{cm}^2$ 未満であることが、次工程のクリヤ塗料（C）の静電塗装を容易にする点から、好ましい。

【 0 0 8 2 】

工程（4）は、該着色塗料（B）の未硬化塗膜上に、熱硬化性クリヤ塗料（C

）を静電塗装する工程である。該クリヤ塗料（C）の塗装は、熱硬化性透明着色塗料（B）の塗装後、必要に応じて、予備加熱を行った後、静電塗装により行われる。塗装膜厚は、通常、硬化膜厚として、10～40 μ m程度、好ましくは20～35 μ m程度の範囲内とすることができる。塗装後、適宜、セッティングを施しても良い。

【0083】

工程（5）は、上記の塗料（A）、（B）及び（C）からなる三層塗膜を同時に焼き付けて、J I S Z 8 7 2 1に規定されるマンセル表色系に基づく明度（N値）が8.5以上を有する複層塗膜を得る工程である。この三層塗膜の焼き付け条件としては、通常、80～130℃程度で、5～60分間程度であるのが好ましい。

【0084】

かくして、上記マンセル表色系に基づく明度（N値）が8.5以上、更には9.0以上という明るい色調を有する複層塗膜を、3コート1ベイク方式により、好適に形成することができる。

【0085】

【実施例】

以下、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより一層具体的に説明する。各例における「部」及び「%」は、いずれも重量基準による。

【0086】

製造例1 水性塗料用塩素化ポリオレフィンの製造

塩素化ポリプロピレン（塩素含有率15%、マレイン酸変性量2.0%、ケン化価30mg KOH/g、重量平均分子量80,000）500部、n-ヘプタン150部、N-メチルピロリドン50部からなる混合物（50℃）に、ジメチルエタノールアミン12部、及び「ノイゲンEA-140」（商品名、第1工業薬品（株）製、ノニオン系界面活性剤）5部を仕込み、同温度で1時間攪拌した後、脱イオン水2,000部を徐々に仕込み、さらに1時間攪拌を行った。次に、70℃の温度で減圧して、n-ヘプタン及び脱イオン水の合計600部を留去して、固形分24%のポリオレフィンエマルションNo.1を得た。

【 0 0 8 7 】

製造例 2 水性塗料用塩素化ポリオレフィンの製造

塩素化ポリプロピレン（塩素含有率 3 5 %、マレイン酸変性量 1 . 9 %、ケン化価 2 8 m g K O H / g、重量平均分子量 6 0 , 0 0 0）を用いて、製造例 1 と同様に、固形分 2 4 % のポリオレフィンエマルション N o . 2 を得た。

【 0 0 8 8 】

製造例 3 水性塗料用アクリル樹脂溶液の製造

攪拌機、温度計、還流冷却器等の備わったアクリル樹脂反応槽に、エチレングリコールモノブチルエーテル 4 0 部、イソブチルアルコール 3 0 部を仕込み、加熱攪拌し、1 0 0 ℃ に達してから下記の単量体等の混合物を 3 時間かけて滴下した。

【 0 0 8 9 】

スチレン	1 0 部
メチルメタクリレート	3 8 部
n - ブチルアクリレート	2 5 部
2 - ヒドロキシエチルメタクリレート	2 0 部
アクリル酸	7 部
2 , 2' - アゾビスイソブチロニトリル	1 部
イソブチルアルコール	5 部。

【 0 0 9 0 】

滴下終了後、更に 3 0 分間 1 0 0 ℃ に保持した後、2 , 2' - アゾビスイソブチロニトリル 0 . 5 部とエチレングリコールモノブチルエーテル 1 0 部との混合物である追加触媒溶液を 1 時間要して滴下した。さらに 1 0 0 ℃ で 1 時間攪拌を続けた後、冷却し、イソブチルアルコール 1 5 部を加え、7 5 ℃ になったところで N , N - ジメチルアミノエタノール 4 部を加え、3 0 分間攪拌して固形分濃度 5 0 % の水溶性の水酸基及びカルボキシル基含有アクリル樹脂溶液を得た。このアクリル樹脂の水酸基価は 8 6 m g K O H / g、酸価は 5 4 . 5 m g K O H / g、数平均分子量は 2 0 , 0 0 0 であった。

【 0 0 9 1 】

製造例 4 水性白色プライマー塗料の製造

製造例 1 で得られたポリオレフィンエマルジョン No. 1 を 4 0 部（固形分）、製造例 3 で得られた水溶性アクリル樹脂 1 5 部（固形分）、「サンプレン UX-5 1 0 0」（注 1）3 0 部（固形分）、「バイヒジュール 3 1 0 0」（注 2）1 5 部（固形分）、「JR-9 0 3」（注 3）1 3 0 部を混合し、ディスパーで十分に攪拌し、水性白色プライマー塗料 No. 1 を得た。この塗料の水分含有量は 4 5 % であり、固形分含量は 5 2 % であった。

【 0 0 9 2 】

製造例 5 ～ 8 水性白色プライマー塗料の製造

製造例 4 と同様の操作にて、表 1 の配合内容に従って、水性白色プライマー塗料 No. 2 ～ No. 5 を得た。

【 0 0 9 3 】

【表 1】

表 1

水性白色プライマー塗料		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
配 合 成 分	ポリオレフィンエマルジョン No. 1	40		40		40
	ポリオレフィンエマルジョン No. 2		40		40	
	製造例 3 のアクリル樹脂溶液	15	15	15	15	15
	サンプレン UX-5100	30	30	30	30	30
	バイヒジュール 3100	15	15	15	15	15
	JR-9 0 3	130	130	130	130	130
	ケッチェン ラック EC600J			2.5	2.5	
	デントール WK500					100
水分含有量(%)		45	42	55	53	60
固形分含量(%)		52	52	43	43	38

【 0 0 9 4 】

表 1 における配合割合は、全て固形分の重量部を示す。

【 0 0 9 5 】

表 1 において、（注 1）～（注 5）は下記のものを示す。

【 0 0 9 6 】

（注 1）「サンプレン UX-5 1 0 0 A」：商品名、三洋化成工業（株）製、ウレタンエマルジョン、

(注2) 「バイヒジュール3100」：商品名、住化バイエルウレタン（株）製、親水性ヘキサメチレンジイソシアヌレート、

(注3) 「JR-903」：商品名、テイカ社製、ルチル型酸化チタン、

(注4) 「ケッチェンブラックEC600J」：商品名、ライオン（株）製、導電性カーボン、

(注5) 「デントールWK500」：商品名、大塚化学（株）製、酸化スズ／アンチモンで表面被覆された針状酸化チタン。

【0097】

実施例1

工程1：プラスチック被塗物として、黒色のポリプロピレンをバンパー形状に成型加工したのち、脱脂処理したものを扱い、これに水性白色プライマー塗料No. 1を、乾燥膜厚で $25\mu\text{m}$ になるようにエアスプレー塗装した。被塗物の温度は 25°C であった。

【0098】

工程2：工程1の塗装塗膜を、室温で1分間放置してセッティングしてから、 80°C 、3分間の予備加熱を施した。その塗膜の水分含有量は3%、表面電気抵抗値は $1 \times 10^8 \Omega / \text{cm}^2$ であった。

【0099】

工程3：工程2で得られた水分含有量3%の塗膜に、「WBC-710マイカベース」（商品名、関西ペイント（株）製、水性の熱硬化性透明着色塗料）を硬化膜厚が $15\mu\text{m}$ になるように静電塗装し、室温で3分間放置してセッティングした。

【0100】

工程4：工程3の未硬化透明着色塗膜上に、「ソフレックス#520クリヤ」（商品名、関西ペイント（株）製、有機溶剤型のアクリル樹脂・ウレタン樹脂系熱硬化性クリヤ塗料）を硬化膜厚が $25\mu\text{m}$ になるように静電塗装し、室温で5分間放置してセッティングした。

【0101】

工程5：工程4で得られた三層塗膜を、 120°C で30分間加熱して焼き付け

、複層塗膜 No. 1 を形成した。

【 0 1 0 2 】

実施例 2 ～ 6

実施例 1 と比べて、下記表 2 の内容を変更する以外は、同じ工程によって複層塗膜 No. 2 ～ No. 6 を形成した。

【 0 1 0 3 】

【表 2】

表 2

実 施 例	1	2	3	4	5	6
塗装前の被塗物の温度(℃)	25	25	25	25	35	35
工程 1 の水性プライマー塗料種類	No. 1	No. 2	No. 2	No. 2	No. 2	No. 2
工程 2 のセッティング時間	1 分	1 分	1 分	10 秒	10 秒	10 秒
工程 2 の予備加熱条件	80℃3分	80℃1分	80℃3分	80℃5分	80℃10分	80℃1分

【 0 1 0 4 】

実施例 1 ～ 6 において、水性白色プライマー塗膜の予備加熱後の水分含有量、表面電気抵抗値 A、透明着色塗料塗装後の該プライマー塗膜の表面電気抵抗値 B 及び J I S Z 8 7 2 9 に規定される $L^*a^*b^*$ 表色系に基づく L^* 値について、下記試験方法により、調べた。

【 0 1 0 5 】

水分含有量：水性白色プライマー塗料を塗装し、予備加熱後の塗膜中の水分量 (%) を、カールフィッシャー法 (J I S K 0 0 6 8) により測定した。

【 0 1 0 6 】

表面電気抵抗値 A：水性白色プライマー塗料を塗装し、予備加熱後の塗膜の表面電気抵抗値を、T R E K 社製、商品名「MODEL 1 5 0」で測定した。測定値が $10^9 \Omega / \text{cm}^2$ 未満であれば、透明着色塗料の静電塗装が可能である。

【 0 1 0 7 】

表面電気抵抗値 B：水性白色プライマー塗料を塗装し、予備加熱後、透明着色塗料を塗装し、1 分後の該プライマー塗膜の表面電気抵抗値を、T R E K 社製、商品名「MODEL 1 5 0」で測定した。透明着色塗料の溶剤により、水性白色プライマー塗膜が膨潤して表面電気抵抗値が上昇し、クリア塗料が静電塗装不可

能な状態になる場合があるが、該電気抵抗値が $10^9 \Omega / \text{cm}^2$ 未満であれば、該プライマー塗膜の膨潤はなく、クリヤ塗料の静電塗装が可能である。

【 0 1 0 8 】

J I S Z 8 7 2 9 に規定される $L^*a^*b^*$ 表色系に基づく L^* 値：水性白色プライマー塗料の塗膜を、 120°C で20分間乾燥したのち、スガ試験機社製「カラーコンピュータSM-7」を用いて L^* 値を測定した。

【 0 1 0 9 】

実施例1～6の水性白色プライマー塗膜の試験結果を、表3に示す。

【 0 1 1 0 】

【表3】

表 3

実 施 例	1	2	3	4	5	6
水分含有量(%)	3	5	4	4	1	10
表面電気抵抗値A	1×10^8	1×10^7	1×10^8	1×10^8	1×10^8	1×10^7
表面電気抵抗値B	1×10^8	1×10^7	3×10^8	3×10^8	8×10^8	1×10^7
L^* 値	91	90	91	91	91	91

【 0 1 1 1 】

比較例1

工程1：プラスチック被塗物として、黒色のポリプロピレンをバンパー形状に成型加工したのち、脱脂処理したものを扱い、これに水性白色プライマー塗料N o. 1を、乾燥膜厚で $25 \mu\text{m}$ になるようにエアスプレー塗装した。被塗物の温度は 25°C であった。

【 0 1 1 2 】

工程2：工程1の塗装塗膜を、室温で10秒間放置してセッティングした。その塗膜の水分含有量は22%、表面電気抵抗値は $1 \times 10^6 \Omega / \text{cm}^2$ であった。

【 0 1 1 3 】

工程3：工程2で得られた水分含有量3%の塗膜に、「WBC-710マイカベース」（商品名、関西ペイント（株）製、水性の熱硬化性透明着色塗料）を硬化膜厚が $15 \mu\text{m}$ になるように静電塗装し、室温で3分間放置してセッティングした。

【 0 1 1 4 】

工程 4：工程 3 の未硬化透明着色塗膜上に、「ソフレックス # 5 2 0 クリヤ」
（商品名、関西ペイント（株）製、有機溶剤型のアクリル樹脂・ウレタン樹脂系
熱硬化性クリヤ塗料）を硬化膜厚が $25\ \mu\text{m}$ になるように静電塗装し、室温で 5
分間放置してセッティングした。

【 0 1 1 5 】

工程 5：工程 4 で得られた三層塗膜を、 120°C で 3 0 分間加熱して焼き付け
、複層塗膜 No. 7 を形成した。

【 0 1 1 6 】

比較例 2 ～ 6

比較例 1 と比べて、下記表 4 の内容を変更する以外は、同じ工程によって複層
塗膜を形成した。

【 0 1 1 7 】

【表 4】

表 4

比 較 例	1	2	3	4	5	6
工程 1 の水性プライマー塗料種類	No. 1	No. 2	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
工程 2 のセッティング時間	10 秒	1 分	1 分	1 分	1 分	1 分
工程 2 の予備加熱条件	なし	40°C 10 秒	80°C 20 分	80°C 3 分	80°C 3 分	80°C 3 分

【 0 1 1 8 】

比較例 1 ～ 6 において、水性白色プライマー塗膜の予備加熱後の水分含有量、
表面電気抵抗値 A、透明着色塗料塗装後の該プライマー塗膜の表面電気抵抗値 B
及び J I S Z 8 7 2 9 に規定される $L^*a^*b^*$ 表色系に基づく L^* 値について
、前記実施例の場合と同様にして、調べた。

【 0 1 1 9 】

尚、比較例 3 においては、表面電気抵抗値 A が $1 \times 10^{10}\ \Omega / \text{cm}^2$ と抵抗値
が高すぎて、工程 3 の熱硬化性透明着色塗料の静電塗装を行うことができず、従
って複層塗膜を形成することができなかった。

【 0 1 2 0 】

比較例 1～6 の水性白色プライマー塗膜の試験結果を、表 5 に示す。

【 0 1 2 1 】

【表 5】

表 5

比 較 例	1	2	3	4	5	6
水分含有量(%)	2 2	1 2	0 . 5	4	7	8
表面電気抵抗値 A	1×10^6	1×10^6	1×10^{10}	1×10^8	1×10^8	1×10^8
表面電気抵抗値 B	1×10^7	1×10^7	(注 1)	1×10^8	1×10^8	1×10^7
L*値	9 1	9 0	9 0	5 0	5 0	8 0

注 1：熱硬化性透明着色塗料の静電塗装をすることができなかった。

【 0 1 2 2 】

実施例 1～6 及び比較例 1～2 で得られた複層塗膜 N o . 1～N o . 8、並びに比較例 4～6 で得られた複層塗膜 N o . 9～N o . 11 について、塗膜外観、J I S Z 8 7 2 1 に規定されるマンセル表色系に基づく N 値、付着性及び耐水性の塗膜性能を、下記試験方法により調べた。

【 0 1 2 3 】

塗膜外観：被塗物の垂直部において、塗膜のタレ、戻り、フクレなどの異常発生の有無を目視にて、下記基準により評価した。

【 0 1 2 4 】

◎は上記異常が全く認められないことを、○は上記異常が殆ど認められないことを、△はタレ、戻り及びフクレの少なくとも一つの異常が認められたことを、×はタレ、戻り、フクレなどの異常発生が著しいことを、それぞれ示す。

【 0 1 2 5 】

J I S Z 8 7 2 1 に規定されるマンセル表色系に基づく N 値：水性白色プライマー塗膜、透明着色塗膜、クリヤ塗膜の 3 層からなる複層塗膜において、マンセルチャートの N 値を求めた。0 が黒であり、10 が純白である。

【 0 1 2 6 】

付着性：水性白色プライマー塗膜、透明着色塗膜、クリヤ塗膜の 3 層からなる複層塗膜において、素地に達するようにカッターで切り込みを入れて 2 mm 幅のゴバン目を 100 個作り、その表面に粘着セロハンテープを粘着し、20℃にお

いて急激に剥離した後のゴバン目塗膜 1 0 0 個中の残存数を調べ、下記基準により、評価した。

【 0 1 2 7 】

○はゴバン目が全て残存し付着性良好を、△はゴバン目の残存数が 9 0 ～ 9 9 個であり付着性やや不良を、×はゴバン目の残存数が 9 0 個未満であり付着性不良を、それぞれ示す。

【 0 1 2 8 】

耐水性：水性白色プライマー塗膜、透明着色塗膜、クリヤ塗膜の 3 層からなる複層塗膜において、4 0℃温水に 2 4 0 時間浸漬したあと、素地に達するようにカッターで切り込みを入れて 2 m m 幅のゴバン目を 1 0 0 個作り、その表面に粘着セロハンテープを粘着し、2 0℃において急激に剥離した後のゴバン目塗膜 1 0 0 個中の残存数を調べ、下記基準により、評価した。

【 0 1 2 9 】

◎はゴバン目が全て残存し耐水性問題なしを、○はゴバン目が 9 9 個又は 9 9 . 5 個（1 個がフチカケ（部分的剥がれ）の状態）残存し耐水性殆ど問題なしを、△はゴバン目の残存数が 9 0 ～ 9 8 個であり耐水性やや不良を、×はゴバン目の残存数が 9 0 個未満であり耐水性不良を、それぞれ示す。

【 0 1 3 0 】

複層塗膜の性能試験の結果を、表 6 に示す。

【 0 1 3 1 】

【表 6】

表 6

	実 施 例						比 較 例					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
複層塗膜No.	1	2	3	4	5	6	7	8	—	9	10	11
塗膜外観	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	△	—	◎	△	△
N 値	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.7	9.0	—	5.0	5.0	8.0
付着性	○	○	○	○	○	○	△	△	—	○	○	○
耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	—	◎	◎	◎

【 0 1 3 2 】

【発明の効果】

本発明の塗膜形成方法によれば、次のような顕著な効果が得られる。

【 0 1 3 3 】

(1)プラスチック被塗物に、水性白色プライマー塗料を塗装後、熱硬化性透明着色塗料及び熱硬化性クリヤ塗料を静電塗装によって好適に塗装でき、プライマー塗膜の白色度が高いことに基づいて、J I S Z 8 7 2 1に規定されるマンセル表色系に基づく明度（N 値）が8. 5以上という明るい色調の複層塗膜を、好適に形成できる。例えば、ホワイトパール系の明るい色調を、プラスチック被塗物に容易に形成できる。また、得られた複層塗膜は、付着性、耐水性等の塗膜性能にも優れている。

【 0 1 3 4 】

(2)水性白色プライマー塗料（A）の塗装塗膜上に、熱硬化性透明着色塗料（B）及び熱硬化性クリヤ塗料（C）を、いずれも静電塗装により、塗装できるので、塗装効率が良く、省エネルギーであり、環境に有害物を排出することがない。また、3コート1バーク方式により、1回の焼き付けで複層塗膜を形成できることによっても、省エネルギーが達成できる。

【 0 1 3 5 】

(3)水性白色プライマー塗料（A）の塗膜中の水分含有量を調整していることにより、該プライマー塗料の塗装時においてタレなどの発生もなく、仕上がり性に優れるものである。

【 0 1 3 6 】

(4)水性白色プライマー塗料（A）に人体に有害な針状導電性フィラーや環境に悪影響を与えるスルホニウム塩化合物等を添加する必要がないので、プラスチック製品のリサイクル性にも優れる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】プラスチック被塗物に、水性白色プライマー塗料塗装後、透明着色塗料及びクリヤ塗料を静電塗装でき、しかも明度が高い複層塗膜が得られる塗膜形成方法を提供すること。

【解決手段】（１）プラスチック被塗物に、 $L^*a^*b^*$ 表色系の L^* 値 8 0 以上の塗膜が得られる、水分含有量 1 5 ～ 4 8 重量％の水性白色プライマー塗料（Ａ）を塗装し、（２）該塗料（Ａ）の塗膜を予備加熱して、塗膜の水分含有量を 1 ～ 1 0 重量％に且つ表面電気抵抗値を $10^9 \Omega / \text{cm}^2$ 未満に調整し、（３）該塗料（Ａ）の塗膜上に、熱硬化性透明着色塗料（Ｂ）を静電塗装し、（４）該塗料（Ｂ）の未硬化塗膜上に、熱硬化性クリヤ塗料（Ｃ）を静電塗装し、次いで（５）上記三層塗膜を焼き付けて、マンセル表色系の N 値 8 . 5 以上を有する複層塗膜を得ることを特徴とするプラスチック被塗物の塗膜形成方法。

【選択図】なし。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 4 0 9]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 4 月 1 日
[変更理由]	名称変更
住 所	兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1 号
氏 名	関西ペイント株式会社